

Flockungsmittel, Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung

Die Erfindung betrifft ein alkalisches wäßriges Flockungsmittel, ein Flockungs- und Se-
5 dimentationsmittels in Form eines sauer- und alkalisch extrahierten Salztons, ein Ver-
fahren zur Herstellung dieser Flockungsmittel sowie besondere Anwendungsbereiche
dieser Flockungsmittel.

10 Neben künstlich angelegten Schwimm- und Badebecken im öffentlichen sowie auch im
privaten Bereich erfreuen sich sogenannte „künstlich„ angelegte Schwimm- und Bade-
teiche sowie auch „Biotope„ immer größerer Beliebtheit. Das größte Problem dieser
künstlich angelegten Teiche und Biotope liegt darin, daß es im Laufe der Zeit zu einer
Veränderung des Erscheinungsbildes hinsichtlich des Wassers kommt. Dies kann auch
15 nach mehreren Jahren auftreten. Wenn das ökologische System in Ordnung ist, ist das
Wasser meistens schön und klar. Dem Teichliebhaber sind in der Regel die ökologi-
schen, chemischen, physikalischen und biologischen bzw. mikrobiologischen Vorgänge
und Zusammenhänge nicht bewußt, so daß vielfach die fälschliche Meinung vor-
herrscht, daß ein künstlich angelegter Teich mit einem natürlichen Gewässer genau
vergleichbar ist. Wie die Beobachtungen in der Praxis und ausreichende Untersuchun-
20 gen bewiesen haben, läßt sich ein natürliches ökologisches System nicht 1:1 auf einen
künstlich angelegten Teich übertragen. Die Hauptproblematik ist die „Wiederbelebung
und Remobilisierung„ organischer und anorganischer Stoffe, die aufgrund der geringen
Tiefe in den Kleinbadeteichen erfolgt. Natürliche Gewässer haben üblicherweise eine
größere Tiefe und es kommt dadurch nicht so leicht zu einer Wiederbelebung der be-
25 sagten Stoffe, welche als Biomasse und Sedimente in größerer Tiefe abgelagert ist.
Unabhängig von klarem, ästhetischem Wasser mit ausreichender Sichttiefe dürfen die
hygienischen Verhältnisse keinesfalls unbeachtet bleiben. Da in der Regel bei einem
solchen Schwimmteich im Vergleich zu einem natürlichen Gewässer oder See das Was-
servolumen bzw. die zur Verfügung gestellte Wassermenge für einen einzelnen Bade-
30 gast wesentlich geringer ist - auch vielfach ein zu geringer Frischwasserzusatz erfolgt -
sind auch mikrobiologische Probleme nie ganz auszuschließen.

Im Vergleich zu einem künstlich angelegten Freischwimmbecken, bei dem man die Wasserqualität durch Flockung, Filtration und Desinfektionsmittelbeigabe mit einfachen Messungen und bekannten Parametern mit hoher Genauigkeit steuern kann, so daß vom Beckenwasser aus keine Infektionsrisiken für den Besucher bestehen, ist dies bei einem künstlich angelegten Schwimmteich nicht der Fall. Hier wird es auf Dauer nur möglich und sinnvoll sein, mit Hilfe technischer Einrichtungen, die Wasserpflege - im konkreten Fall den Biokreislauf - zu unterstützen. Nachdem klassische oxidativ wirkende Wasser-desinfektionsmittel, die im Schwimmbad eingesetzt werden, wie z.B. Chlor oder Chlor/Chlordioxid sowie andere bekannte Desinfektionsmittel für Wasser, hier ausscheiden, sollte zumindest eine Flockenfiltration stattfinden bzw. die Möglichkeit einer Absaugung von am Boden befindlichen Sedimenten und Ablagerungen bestehen.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Mittel vorzuschlagen, welches als spezielles Flockungs- und Flocculationsmittel für die Flockungsstufe in einem Schwimmbadkreislauf eingesetzt werden kann und Eigenschaften besitzt, um es, ohne die Flora und Fauna zu belasten (keine Schäden an der Biozönose), für die Wasserbehandlung in einem künstlich angelegten Schwimm- und Badeteich oder Biotop einsetzen zu können, dies sowohl als Mittel zur Flockenfiltration mit flockenden, adsorptiven und fällenden Eigenschaften - als auch für die Sedimentation. Da sich am Markt befindliche organische oder auch anorganische Flockungs- und Flockungshilfsmittel aufgrund ihrer Eigenschaften und Bildung von unerwünschten Reaktionsprodukten etc. für einen breiten Einsatz nicht eignen, war es auch Aufgabe der Erfindung, einen Stoff bereitzustellen, der unbeschränkt im Schwimm- und Badebeckenwasser künstlicher Beckenanlagen sowie auch in Freigewässern, wie künstlich angelegten Schwimmteichen und Biotopen unproblematisch und gefahrlos eingesetzt werden kann. Ferner ist Aufgabe der Erfindung die Entwicklung eines Mittels aus möglichst einem Naturprodukt, das ohne schädliche Nebenwirkung in Badeteichen und Wasser-Biotopen eingesetzt werden kann.

Die Erfindung besteht erstes in einem alkalischen wässrigen Flockungsmittel auf der Basis eines alkalischen wässrigen Extraktes von Salztön mit einem Gehalt an gelösten Silikaten und Aluminaten sowie an Alkalichlorid, wobei auf 1 Gewichtsteil Aluminat, ausgedrückt als $\text{Al}(\text{OH})_3$, 1.) etwa 2 bis 3 Gew.-Teile Silikat, ausgedrückt als SiO_2 , sowie 2.) mindestens etwa 10 Gew.-Teile, insbesondere mindestens 20 Gew.-Teile Alkali-

chloride, entfallen. Dieses Flockungsmittel wird nachfolgend, sofern zur Unterscheidung hilfreich, als „alkalisches wässriges Flockungsmittel (A)“ bezeichnet.

5 Ferner betrifft die Erfindung ein festes Flockungs- und Sedimentationsmittel in Form eines sauer- und alkalisch extrahierten Salztons, vorzugsweise in feinstverteilter Form. Dieses Flockungs- und Sedimentationsmittel wird nachfolgend, um die Unterscheidung zum Flockungsmittel (A) zu erleichtern, als Flockungs- und Sedimentationsmittel (B) angegeben.

10 Die beiden obenbezeichneten Flockungsmittel (A) und (B) zeigen folgende vorteilhafte Ausgestaltungen: Das alkalische wässrige Flockungsmittel (A) ist insbesondere dadurch gekennzeichnet, dass die Alkalichloride in Form von Natriumchlorid und/oder Kaliumchlorid vorliegen. Besonders bevorzugt ist es, wenn auf ein Gew.-Teil Aluminat mindestens etwa 30 Gew.-Teile, insbesondere etwa 40 bis 60 Gew.-Teile Alkalichlorid entfallen.
15 len. Die angegebene untere vorteilhafte Grenze von etwa 30 Gew.-Teilen bedeutet, dass zur Ausbildung stabiler gutfiltrierbarer Flocken und damit einer guten Reinigungsleistung auch die Alkalichloride einen wesentlichen Beitrag leisten, wobei jedoch ein oberer und unterer Grenzwert vorzugsweise nicht überschritten werden sollte.

20 In dem Bereich von etwa 40 bis 60 Gew.-Teilen Alkalichlorid werden die besonders vorteilhafte Ergebnisse eingestellt, die sich darin erweisen, dass die Ladung der im Wasser befindlichen kolloidalen Verunreinigungen so beeinflusst wird, dass sich diese Mikroteilchen zu größeren Agglomeraten zusammenballen und so leichter sedimentierbar bzw. filtrierbar sind.

25

Das alkalische wässrige Flockungsmittel (A) ist insbesondere dadurch gekennzeichnet, dass dessen pH-Wert über 9, insbesondere über 11 liegt. Hierzu ist auf folgendes hinzuweisen:

30 Die Löslichkeit der Kieselsäure und auch des Aluminats ist von der Alkalität bzw. vom pH-Wert abhängig, so dass es vorteilhaft ist, im Produkt einen pH-Wert einzustellen, der möglichst über 11 liegt. Bei der Eindosierung des Flockungsmittels in das zu be-

handelnde Wasser kommt es zu einer raschen Absenkung des pH-Wertes auf weniger als 9 und dadurch zu der gewünschten spontanen Reaktion und Ausflockung der Kieselsäure und des Aluminates, was wiederum zu der notwendigen Agglomeration der kolloidalen Wasserverunreinigungen führt.

5

Die Einhaltung des besonders bevorzugten pH-Wert-Bereichs von etwa 12 bis 14 führt dazu, dass die zugrunde gelegte Aufgabe besonders vorteilhaft gelöst wird.

10

Grundsätzlich unterliegt die Erfindung bezüglich des Einsatzes des zu extrahierenden Salztons keiner wesentlichen Beschränkung. Zur Herstellung der Flockungsmittel kann sowohl der Graue, Grüne, Rote und/oder Schwarze Salzton herangezogen werden, wobei jedoch dem leichter aufschließbaren Grünen Salzton der Vorzug zu geben ist. Auf diese Ausgangsmaterialien wird später noch detailliert eingegangen. Der besondere Vorteil des erfindungsgemäßen Flockungsmittels mittels (A) ist insbesondere darin zu

15 sehen, dass es sich im Allgemeinen um eine klare, farb- und geruchlose und nicht-toxische Lösung handelt.

20

Das die Feststoffe in Form von suspendierten Tonteilchen enthaltende Flockungsmittel- und Sedimentationsmittel (B), das ebenfalls durch eine saure- und alkalische Extraktion von Salzton hergestellt wird, weist dann besondere Vorteile auf, wenn die durchschnittliche Teilchengröße der Feststoffe kleiner als 50 μm , insbesondere kleiner als 20 μm ist. Werden diese Werte noch unterschritten, dann bedeutet dies eine sehr große spezifische Oberfläche der Tonteilchen, wodurch die flockenbildende Wirkung verstärkt und das Sedimentationsverhalten der Wasserverunreinigungen positiv beeinflusst wird.

25

Ganz besonders bevorzugt ist es, wenn die durchschnittliche Teilchengröße kleiner als 10 μm ist und insbesondere 30 % der Teilchen eine Teilchengröße von weniger als 3 μm haben. Hierdurch wird die Flockungs- und Reinigungsleistung besonders positiv beeinflusst.

30

Auch das erfindungsgemäße Flockungs- und Sedimentationsmittel (B) geht vorzugsweise auf Grauen Salzton, Grünen Salzton, Roten Salzton und/oder Schwarzen Salzton zurück, insbesondere auf Grünen Salzton.

- 5 Die Erfindung, die sich vorstehend in zwei besonderen Flockungsmitteln darstellt, soll nachfolgend noch näher erläutert werden:

Viele Beobachtungen haben gezeigt, daß Wasser bzw. Salzlösungen, die mit Werkslaist (= Salzton) behandelt wurden, oder in Kontakt waren, nach dem Absetzen (Sedimentation) des Salztones eine außerordentliche, brillante Klarheit aufweisen. Diese Beobachtungen führten zu der Überlegung, aus Werkslaist ein für die Wasseraufbereitung in Schwimmbecken bzw. ein zur Verbesserung der Wasserqualität in Badeteichen geeignetes Produkt zu entwickeln. Werkslaist ist ein Produkt, das im alpinen Salzbergbau bei der Herstellung der Rohsole anfällt. Der Werkslaist stammt also aus dem Haselgebirge. 10 Darunter versteht man eine spezielle Gesteinsausbildung innerhalb des alpinen Salinares. Die alpinen Salzlager enthalten nur zum geringen Teil massives Steinsalz, überwiegend hingegen ein Haselgebirge. Dies ist ein durch Gebirgsbewegungen entstandenes Mischgestein, das in einer Grundmasse von feinkörnig bis grießigem Steinsalz vornehmlich Salzton, aber auch verschiedene „Einsprenglinge“, wie Anhydrit, Polyhalit, 15 Murazit, Sandstein und eine Reihe anderer Mineralien enthält. Durch den Faltungsdruck wurden die schmalen Salz-, Ton und Anhydritlager zerbrochen und fließtektonisch zu Haselgebirge vermischt. Der Steinsalzgehalt im Haselgebirge liegt zwischen 10 und 70 %. Zur Sole- und Salzgewinnung muß man sich des sogenannten „Nassen Abbaues“ bedienen. In den Werkern und Bohrlochsonden reichert sich die Sole mit Natriumchlorid an (25 - 26 %), während die unlöslichen Teile als Werkslaist zu Boden sinken. Salz- 20 tone sind eine Gruppe von Tonmineralien, entstanden durch einen intensiven Stoffaustausch zwischen den „Verunreinigungen“, und dem Salzgestein. Das ist erkennbar durch die nachweisbare authigene Neubildung von Quarz, Kalifeldspat, Talk und den Tonmineralien der Chloritgruppe. Eine röntgengraphische Untersuchung der Salztone ergab pelitische Glimmertone, mit den Hauptbestandteilen Illit, Chlorit, Muskovit, Vermiculit 30 und bedingt durch die Bildung im Meerwasser Mixed-Layer-Mineralien verschiedenster Zusammensetzung. Kombinationen wie Chlorit/Montmorillonit, Illit/Chlorit treten häufig auf. Illite und Muskovit stellen einen Hauptbestandteil der Salztone dar. Die geochemische Sonderstellung der Salztone beruht auf deren relativ hohen MgO-Gehalt und

dem Vorherrschen der Magnesium-Silikate. In den ostalpinen Salzlagerstätten lassen sich viele Mineralien nachweisen, man unterscheidet chemische Präzipitatsgesteine (Steinsalz und Begleitsalze), klastische Begleitgesteine (Tone und Sandsteine), semisalinare Mineralien und Spurenelemente (Glauberit, Vanthoffit, Astrakanit, Simonyt, Löweit, Glaserit, Langbeinit, Leonit, Schönit, Polyhalit uam.) Je nach der vorherrschenden Tonkomponente lassen sich mehrere Haselgebirgsarten unterscheiden, nämlich Schwarzes, Grünes, Graues oder Bunt (Rotes) Haselgebirge bzw. auch Mischungen dieser Hauptarten. Man findet aber auch Anhydrithaselgebirge, hier ist die Steinsalzgrundmasse durch Anhydrit oder Gips ersetzt.

Nachfolgend sollen die Bildungsvorgänge im Zusammenhang mit den verschiedenen Gebirgen aus dem bezeichneten Salztonarten beschrieben werden: Das Rotsalzgebirge ist das Ergebnis einer ruhigen, wenig unterbrochenen Sedimentation in tiefer eingesenkten Wannen, ohne ständigen Frischwasserzulauf. Das Grüntongebirge ist in küstennahen Gebieten entstanden und enthält keine Anhydrit und Polyhalit-Einschlüsse. Das Grausalzgebirge ist unter reduzierenden Bedingungen als salinare Rand- und Schwellenfazies entstanden, enthält Anhydritschutt und ist durchsetzt mit mächtigen stinkdolomitschen Anhydritbänken. Das Bunte Salztongebirge enthält alle klastischen und sulfatischen Komponenten der übrigen Salzgebirgsarten und ist durch Sedimentation von wieder aufgelöstem Salzgebirge entstanden. Durch die Entdeckung der reichen Sporenführungen im Salzgestein ist es möglich, genauere Angaben über die Entstehung der alpinen Salzlager zu machen: Die Salzlagerstätten wurden demnach im Zeitraum des Oberperms (Zechstein) und Oberskyth gebildet. In der oberpermischen Phase wurde das Rotsalz- und Grünsalz- im Oberskyth das Grausalzgebirge gebildet.

Nachfolgend sollen weitere Einzelheiten zu den angesprochenen Salztonarten angegeben werden.

Grauer Salzton: Frisch dunkelgrau, grubenfeucht hellgrau, dünnblättrig, weich. Fühlt sich seifig an, färbt weiß ab und liefert einen schwer durchlässigen Laist. In reiner Ausbildung selten, meist als Übergangsform zum Grünen Salzton. Vorkommen: Hall in Tirol, Hallein, Hallstatt. Grüner Salzton: Im frischen Abbruch dunkelgrau, grubenfeucht grünlichgrau, mit rostgelbem Beschlag auf den Ablöseflächen, sehr dicht, hart, flach-

muschelig brechend, zuweilen sandig. Liefert einen mittelschwer durchlässigen Laist. Vorkommen: Hall in Tirol, Hallein und Hallstatt, nicht in Bad Ischl und Altaussee. Roter Salzton: Rotbraun bis violettbraun, sonst entweder mehr dem Grünen oder Schwarzen Salzton ähnlich, von oxydisch teilweise oder ganz verfärbten Stücken ist dieser Ton äußerlich nicht zu unterscheiden. Vorkommen: Hall in Tirol, ganz selten, in den übrigen Salzbergbauen untergeordnet vorhanden. Schwarzer Salzton: Frisch dunkelgrau, grubenfeucht schwarz, am Tageslicht ausbleichend, in trockener Luft oft ausblühend (Haarsalz). Feingeschichtet oder gebändert, plattig bis eckig brechend, weicher als grüner Salzton. Häufig in Verbindung bzw. im Übergang zum grauen Anhydrit (anhydritischer schwarzer Salzton). Liefert einen gut durchlässigen Laist. Vorkommen: Altaussee und Ischl, Hallstatt und Hallein an zweiter Stelle, in Hall nur untergeordnet.

Aus der nachfolgenden Tabelle gehen die mittleren chemischen Zusammensetzungen der angesprochenen alpinen Salztone (Hauptbestandteile) hervor:

	Schwarzer	Grüner	Grauer	Roter
	S A L Z T O N			
Spez. Gewicht	2,74	2,78	2,81	2,74
SiO ₂ [%]	44,82	51,00	52,30	49,05
Al ₂ O ₃ [%]	17,78	21,20	21,10	21,15
MgO + CaO [%]	14,07	9,90	10,31	9,14
K ₂ O + Na ₂ O [%]	4,72	4,07	4,16	4,65
Fe ₂ O ₃ + FeO [%]	6,46	7,00	5,66	11,20

Im Chemismus der Salztone bestehen keine wesentlichen Unterschiede. Der Graue Salzton hat einen höheren Kieselsäure und Tonerde Gehalt und der Rote Salzton einen höheren Gehalt an Eisenverbindungen (Hämatit tritt nur im roten Salzton auf). Röntgendiffraktometrische Untersuchungen zeigten vor allem folgende Mineralien: Tonminerale: Illit/Muskovit 70 - 93 %, Chlorit 5 - 25 %, Montmorillonit und andere 2 - 6 % (andere Minerale: Halit, Quarz, Feldspat, Magnesit, Anhydrit). Dreischichtminerale, wie Illit, Montmorillonit, Chlorit, und Vermiculit haben grundsätzlich den gleichen Aufbau. Ist als Zwischenschicht Ion Kalium eingebaut, entsteht Illit, bei der Adsorption von

$\text{MgAl}(\text{OH})_2$ entsteht Chlorit, bei einer Einlagerung von Ca, Mg, Na entsteht Montmorillonit und Vermiculit.

Das ausgelaugte Haselgebirge wird als Laist bezeichnet. Der Laist aus dem Grauen und
5 Grünen Salzton ist wasserundurchlässig und kann viel Wasser aufnehmen. Die Verteilung und das Gefüge von Illit und Chlorit und die Korngrößenverteilung spielt dabei eine wesentliche Rolle. Der Anteil der Teilchen kleiner als $2\text{ }\mu\text{m}$ liegt bei etwa 5 %.
(Schlammanalyse nach Wiegner). Die spezifische Oberfläche dieser Fraktion beträgt $20\text{ }000\text{ cm}^2/\text{g}$. Das Sedimentvolumen von Laist aus Grünem Salzton beträgt im Mittel
10 $2,3\text{ ml/g}$, die Wasseraufnahmekapazität etwa $0,85\text{ g}$. Tonminerale besitzen ein Kationenaustauschvermögen, die austauschfähigen Kationen und reaktionsfähigen Anionen sitzen an der Oberfläche. Bei Aufnahme von Wasser oder beim Einbau hydratisierter Ionen weiten sich die Schichtgitterabstände je nach Struktur und aktiver Oberfläche auf. Diese Quellbarkeit ist, wenn auch sehr unterschiedlich, für Tonminerale typisch.
15 Die Kristallbegrenzungsflächen werden dadurch negativ geladen und es erfolgt ein Austausch mit Ionen aus der die Teilchen umgebenden Lösung. Chlorit kann durch konzentrierte Salzsäure gelöst werden. Die Tonsubstanzen weisen einen amphoteren Charakter auf, starke Laugen zerstören das Kristallgitter. Silicium und Aluminium Ionen gehen in Lösung. Es bilden sich Silikate und Aluminate. Der Laist wird seit vielen Jahren in verschiedenen österr. Solebädern in Form von Packungen zur lokalen Behandlung vor allem bei Erkrankungen des rheumatischen Formenkreises eingesetzt.
20

Ein besonders geeignetes Verfahren zur Herstellung der vorstehend bezeichneten Flockungsmittel (A) und (B) ist dadurch gekennzeichnet, dass ein Salzton zunächst in saurem Medium bei erhöhter Temperatur aufgeschlossen, die anfallende saure Suspension
25 stark alkalisch eingestellt, die alkalische Suspension eine Zeit lang bei erhöhter Temperatur gehalten und das alkalische wässrige Flockungsmittel als klare Lösung (Flockungsmittel (A)) von dem festen Flockungsmittel und Sedimentationsmittel (Flockungs- und Sedimentationsmittel (B)) abgetrennt wird. Der besondere Vorteil dieses
30 Verfahrens ist es demzufolge, dass sowohl das erfindungsgemäße Flockungsmittel (A) als auch (B) in einem einzigen Verfahrensablauf durch einfache Abtrennung erhalten werden, wobei die Abtrennung vorzugsweise mittels Sedimentation erfolgt.

Der Aufschluss des Salztons in saurem Medium wird später noch eingehend erläutert. Grundsätzlich wird für den sauren Aufschluss konzentrierte technisch reine Salzsäure benützt.

5 Der Aufschluss erfolgt bei erhöhter Temperatur, insbesondere bei einer Temperatur von etwa 50 bis 60°C. Die anfallende saure Suspension weist einen pH-Wert von kleiner als 1 auf. Anschließend wird mit Alkalilauge, insbesondere mit festem Ätznatron, neutralisiert und ein pH-Wert von mindestens 12, insbesondere 12 bis 14, eingestellt. Die alkalische Lösung wird mindestens zwei Tage lang bei erhöhter Temperatur, insbeson-
10 dere zwischen etwa 50 bis 60°C, vorzugsweise 70 bis 80°C, gehalten. Anschließend wird das alkalische wässrige Flockungsmittel als klare Lösung von dem festen Flockungs- und Sedimentationsmittel abgetrennt. Bevorzugt ist es, dass das feste Flockungs- oder Sedimentationsmittel auf einen suspendierten Gehalt an festen Tonsubstanzen von etwa 6 bis 8 Gew.-% eingestellt wird. Die Einhaltung dieser Grenzen, die
15 nach einer Absetzzeit von 2 Tagen, insbesondere 4 Tagen, erreicht werden, führt zu einer homogenen Suspension, in welcher sich auch nach längerem Lagerzeit die Feststoffe (Tonsubstanzen) nicht mehr absetzen. Für die Ausbringung wird diese Suspension entsprechend den Anwendungsvorschriften mit Wasser verdünnt.

20 Die Ausgangsmaterialien dieses besonders geeigneten Verfahrens zur Herstellung der erfindungsgemäßen Flockungsmittel (A) und (B) wurden vorstehend bereits eingehend erläutert, worauf verwiesen sei. Ergänzend sei noch darauf hingewiesen, dass nach vielen Versuchen festgestellt wurde, dass, was das Löse-Aufschlussverhalten betrifft, sich vor allem der aus dem Gründen Salztton entstehende Werkslaist am besten zur
25 Erzeugung des Flockungsmittels (A) und auch (B) eignet. Grundsätzlich sind auch andere Salztone (bzw. der Laist aus diesen Tonen), insbesondere die weiteren angesprochenen Salztone zur Herstellung von Mitteln zur Wasserverbesserung geeignet. Jedoch sind bei Einsatz dieser Stoffe längere Aufschlusszeiten, höhere Lösemittelkonzentrationen und Aufschlusstemperaturen notwendig.

30

Die erfindungsgemäßen Flockungsmittel (A) und (B) sind in vielfältigen Bereichen mit großem Vorteil anwendbar. So ist das alkalische wässrige Flockungsmittel (A) insbesondere zur Aufbereitung von Wasser in Schwimmbadanlagen allein oder in Verbin-

5 dung mit einem aluminium- und/oder eisenhaltigen Flockungsmittel gemeinsam zur Flockenfiltration zudosiert, bei der Trinkwasser-, Industrie-, Grauwasser- und Abwasserbehandlung als spezielles Flockungs- und Fällungsmittel, bei der Feststoffabtrennung in Kläranlagen als Absorptions- und Sedimentations- und Filtrationshilfsmittel und zur Schadstoffreduzierung und zum Verschönern von Wasser in Schwimmteichen, Teichen und Biotopen, wobei die Anwendung des Flockungsmittels insbesondere über Dosieranlagen erfolgt, mit Vorteil einsetzbar. Das erfindungsgemäße Flockungs- und Sedimentationsmittel (B) ist insbesondere geeignet zur Behandlung von Teichwasser, insbesondere von natürlichen und künstlich angelegten Teichen, Biotopen und Gewässern mit starker Eutrophierung bzw. verstärktem Algenwachstum und hoher Trübung, wobei das Mittel insbesondere auf die jeweilige Wasseroberfläche aufgebracht wird.

15 Weitere Einzelheiten zu besonders vorteilhaften Einsatzbereichen: Der erfindungsgemäß hergestellte Wirkstoff kann in allen Bereichen der Wasseraufbereitung, insbesondere auch bei der Trinkwasser-, Industrie-, Grauwasser- und Abwasserbehandlung bzw. Aufbereitung, als spezielles Flockungs- und Fällungsmittel sowie Absorptions- und Sedimentationsmittel verwendet werden, aber auch als Filtrationshilfsmittel bei der Feststoffabtrennung in Kläranlagen. Im Abwasserbereich wirkt das Mittel auf leicht lösliche organische Verbindungen sowie positiv geladene Kolloide. Vorzugsweise wird hier das Mittel (B) in den Schlammeinlauf - vor dem Belebungsbecken - zudosiert. Das Mittel (A) als Flockungshilfsmittel bei der Trinkwasseraufbereitung unterstützt die eingesetzten Flockungsmittel besonders bei sehr weichen oder auch alkalischen Rohwässern. Bei Grauwasser oder Wasser, welches im industriellen Bereich recycelt wird, finden sich weitere Einsatzbereiche der Stoffe. Bei der Teichwirtschaft und speziellen Anwendungen der Wasserbehandlung bzw. Wasseraufbereitung in Koi-Teichen bewähren sich die Substanzen ausgezeichnet, um die geforderte Wasserqualität für die Fische besser zu gewährleisten und die notwendigen Parameter einzuhalten.

30 Spezielle Produkteigenschaften: Bei Anwendung für Teichwasser: als zudosiertes Produkt kommt es zu einer Phosphatreduzierung (durch Phosphatfällung) mit der Auswirkung einer Verringerung des Algenwachstums und der mit übermäßigem Algenwachstum verbundenen Nachteile für die Wasserhygiene. Ferner kommt es zu einer Reduktion des KMnO_4 -Verbrauchs des Teichwassers. Die Flockung von Mikroorganismen und organischen Belastungen in schwer lösliche Agglomerate wird ebenfalls ermöglicht.

Durch die erwähnten Eigenschaften kommt es zu einer Verringerung der Sauerstoffzehrung und dadurch zu einer Unterstützung und Verbesserung des Bio-Kreislaufs. Die Wirksamkeit - und hier zeichnet sich das Produkt für die Teichwasserbehandlung besonders günstig aus - liegt in einem pH-Bereich von pH 6 bis pH 9,5. (Erfahrungsgemäß haben die Freigewässer im Vergleich zum „eingestellten“ pH-Wert im Schwimmbadwasser, welcher sich zwischen pH 6,5 und pH 7,4 befindet, einen höheren pH-Wert, der auch zugelassenen pH-Werten im Trinkwasser bis zu pH 9,5 entsprechen kann.) Bei pH-Werten über 7,4 ist z.B. eine Flockung mit Aluminiumsalzen nicht mehr effektiv bzw. kommt es zu keiner Flockenbildung, so dass sich gelöstes Aluminium im Wasser anreichert, was unerwünscht ist. (Alleine schon aus diesen Gründen scheiden anorganische Flockungsmittel auf Aluminiumbasis von vornherein aus.) Eisenhaltige Flockungsmittel könnten bei höheren pH-Bereichen eingesetzt werden, sind aber für die Teichwasserbehandlung aufgrund anderer Eigenschaften - in bezug auf Flora und Fauna - nicht sinnvoll. Beim erfindungsgemäß hergestellten Mittel sind diese negativen Eigenschaften für den Einsatz in natürlichen Gewässern bzw. Teichwasser nicht vorhanden. Das Mittel zeichnet sich auch besonders durch seine Umweltfreundlichkeit aus. Die durch Flockungs- und Fällungsreaktionen entstandenen Sedimente sind schwer löslich, so dass die „gebundenen“ Stoffe und Schadstoffe nicht mehr unter normalen Umständen, wie sie in Schwimmteichen anzutreffen sind, „remobilisiert“ werden. Erst im stark sauren Bereich $\text{pH} < 3$ gehen die Sedimente in Lösung! Durch Phosphatfällung sowie gute Bindung und Einbindung der Substanzen werden unerwünschte Stoffe optimal aus dem Wasser bzw. Wasserkreislauf entfernt. Dadurch wird unerwünschte Algen- und Fäulnisbildung im Wasser besser unterbunden. Das Wasser ist rein und klar und hat eine geringe organische Belastung. Der Einsatz des Mittels (D) als Sedimentationsmittel bei sogenanntem „umgekippten“ Wasser bewirkt, daß die Schweb- und Trübstoffe rasch gebunden werden und sedimentieren. Sie können problemlos vom Beckenboden abgesaugt werden. Auch nach längerem Verweilen der gebundenen Stoffe ist keine „Remobilisierung“ erkennbar. Die mit einer Remobilisierung verbundenen Probleme auf die Teichwasserqualität und Optik bleiben aus. Auch bei Kleinbiotopen, die nicht zum Schwimmen geeignet sind, eignen sich die Stoffe hervorragend zur Unterstützung des Biokreislaufs und zur Wasserschönung. Bekannterweise ergeben sich in diesen Kleinbiotopen oft unerwünschte Trübungen, welche durch den Stoffwechsel der Algen bedingt sind. Mit einer periodischen Behandlung des Teichwassers läßt sich dies vermeiden. Beim erfindungsgemäß hergestellten Mittel handelt es sich um keinen Gefahrenstoff. Nachdem auch Mikroorganismen flockbar sind, kommt dem Produkt hin-

sichtlich der mikrobiologischen Verhältnisse im Teichwasser bedingt durch Bakterienflockung eine wesentliche Bedeutung zu, obwohl es kein Desinfektionsmittel ist, welches bei natürlichen Gewässern nicht zum Einsatz kommen kann. Da die Rohstoffe des Produktes natürliche Materialien bzw. Mineralien (Urmeer-Substanzen) aus dem Haselgebirge sind, widerspricht es auch nicht den Vorstellungen der „Bioteichbauer„ und Teichbesitzer - keine klassischen Chemikalien einzusetzen. Im Schwimmbadbereich bei der Flockenfiltration in Verbindung mit einem aluminium- und / oder eisenhaltigen Flockungsmittel werden 0,6-1,0 ml des erfindungsgemäß hergestellten Mittels pro m³ umgewälztes Wasser zudosiert. Je nach Belastung eines Schwimmteiches werden 2 bis 4ml/m³ umgewälztes Wasser mittels geeigneter Dosiertechnik zudosiert. Beim Einsatz als Sedimentationsmittel werden nach einer Anfangsdosierung von 60ml/m³ Teichwasser (vor der Wachstumsphase) in periodischen Abständen von ca. 4 Wochen (Zeitraum Mai - August) 30ml/m³ Teichwasser über die Techoberfläche gesprüht. Als Schlußdosierung zum Saisonende - vorzugsweise im September - nochmals 30ml/m³ Teichwasser. Als Sedimentationsmittel bei bereits „umgefallenem„ veralgtem Teichwasser kommt das Produkt in etwas veränderter Form mit zusätzlichem Feststoffgehalt (Tonmineralien) von 60 bis 100 ml/m³ Teichwasser zum Einsatz.

Die Erfindung soll nachfolgend anhand von Beispielen, Herstellungsbeispielen und auch Beispielen über Wirksamkeitstests, noch weitergehend erläutert werden:

Beispiel 1 (Herstellung des Flockungsmittels (A)):

Ansatz von 100 Liter Konzentrat: Der Werkslaist wird aus einem Sinkwerk entnommen, in dem Rohsole aus einem mit Grünen Salztou vermischten Haselgebirge gewonnen wird. Zur Entfernung grobkörniger, meist karbonatischer Einschlüsse werden 7,5 kg des grubenfeuchten Laists in 20 Liter Wasser aufgeschlämmt und durch ein Sieb mit 2 mm Maschenweite gepresst. Das Filtrat (die Suspension) wird in einen säure- und laugenbeständigen beheizbaren Aufschlusstank übergeführt, mit 20 kg konz. Salzsäure versetzt und 2 Tage bei 50 ° C gerührt (Aufschluss des Chlorites). Nun werden nach Zusatz von 20 Liter Wasser langsam und unter Messung des pH-Wertes 28 kg Ätznatron (NaOH) zudosiert. Bei der Zudosierung von Ätznatron kommt es zur Ausfällung von Magnesiumhydroxid, das bei rascher Anhebung des pH Wertes in äußerst voluminöser Form anfällt. Um eine leichter sedimentierbare Ausfällung zu bekommen, ist es sinn-

voll, nach dem Erreichen eines pH-Wertes von 8 die Zugabe von Ätznatron für 2 Stunden zu unterbrechen. Nach dieser Zeit wird das restliche Ätznatron zudosiert. Anschließend wird die Suspension auf 100 l aufgefüllt und bei 80 bis 90°C fünf Tage gerührt. Nach dieser Zeit wird als Leitsubstanz der Gehalt an Silicium und Aluminium analytisch
5 ermittelt.

Als Leitsubstanz enthält die filtrierte Lösung 15-17 g/l SiO_2 und 6-7 g/l $\text{Al}(\text{OH})_3$. Die Suspension wird nach Abkühlung in einen Einstelltank übergeführt und nach Zusatz von 65 l Reinsole (Anhebung des NaCl-Gehaltes) und Wasser auf 1.000 l verdünnt. Das
10 Rührwerk wird nach einer Mischzeit von etwa 2 Stunden ausgeschaltet. Nach einer Sedimentationszeit von etwa 2 Tagen ist die nun glasklare Lösung (A) gebrauchsfertig und kann in die entsprechenden Gebinde abgefüllt und als Flockungshilfsmittel zur Schwimmbeckenwasser-Aufbereitung eingesetzt werden.

15 **Beispiel 2 (Herstellung des Flockungsmittels (B)):**

Bei dem geschilderten Aufschlussprozess geht etwa die Hälfte des eingesetzten Laistes in Lösung. Der Rest sammelt sich am Behälterboden als Suspension mit 6 bis 8 % Feststoffen an, die aus extrem feinkörnigen Tonteilchen bestehen. Wie die Schlämmanalyse zeigt, beträgt der Anteil an Teilchen kleiner als 2 μm vor dem Aufschlussverfahren etwa 5 %, nach dem Aufschluss mehr als 30 %, was mit einer entsprechenden
20 Erhöhung der spez. Oberfläche einhergeht. Nach Abfüllung in entsprechende Gebinde gelangt das Produkt als etwa 6 - 8 %ige Suspension zum Anwender und wird nach entsprechender Verdünnung laut Anwendungsvorschrift zur Behandlung von Teichwasser eingesetzt.

25 **Beispiel 3 (Wirksamkeitstest):**

Wenn die Dichtedifferenz zwischen der flüssigen Phase und der festen Phase ein Minimum erreicht, bleiben die Teilchen in Schwebelage. Die Feststoffe sedimentieren nicht und verursachen eine Trübung des Wassers. Die Sinkgeschwindigkeit hängt auch von der
30 Form der Teilchen ab, die kugelig, würfelig oder plättchenförmig sein kann. Durch die speziellen Oberflächeneigenschaften der Salztonteilchen kommt es zur Anlagerung und adsorptiven Bindung von im Wasser schwebenden Trübstoffen und dadurch zu einem

rascheren Absinken der Verunreinigungen. Nach Zuführung von Salztonteilchen zeigt sich eine deutliche Änderung des Sedimentations- und Filtrationsverhaltens, was auf eine Strukturveränderung bzw. auf eine Valenzänderung an den Grenzflächen und damit Änderung der Teilchenladungsverhältnisse zurückzuführen ist. Durch die adsorptiven Eigenschaften der Salztonteilchen werden auch Schadstoffe entfernt bzw. Stoffe, die für das Wachstum von Algen notwendig sind, deutlich reduziert. So auch zum Beispiel das Phosphat, welches bei Sonneneinstrahlung optimale Bedingungen für die Photosynthese der Algen - mit einem Massenwachstum und den damit verbundenen Problemen - bilden kann.

Nachweis:

Messung der Wassertrübe vor und nach Zusatz von Flockungsmittel (A)

Analyse des PO₄-Gehaltes vor und nach Zugabe von Flockungsmittel (A)

Analyse des KMnO₄-Verbrauches vor und nach Zugabe von Flockungsmittel (A)

Sichttiefe vor Behandlung des Wassers 1,5 - 2 m

7 Tage nach 2-maliger Behandlung mit Flockungsmittel (A) 4 m

Gesamtposphat vor Behandlung des Wassers 42,3 μ g/l

1 Tag nach Behandlung mit Flockungsmittel (A) 23,3 μ g/l

11 Tage nach Behandlung mit Flockungsmittel (A) 14,3 μ g/l

Kaliumpermanganat-Verbrauch

vor Behandlung des Wassers 26,0 μ g/l

1 Tag nach Behandlung mit Flockungsmittel (A) 24,0 μ g/l

11 Tage nach Behandlung mit Flockungsmittel (A) 17,7 μ g/l

Labor- und auch Praxisversuche mit dem Mittel zeigten, daß auch Nitratgehalte um mindestens 1/3, in manchen Fällen noch mehr verringert werden konnten. Durch diese Versuche konnte eindeutig bestätigt werden, daß eine Gewässereutrophierung bedingt durch Phosphate und Nitrate stark herabgesetzt werden kann. Dadurch wird einem unerwünschten Algen- und zum Teil auch übermäßigen Pflanzenwachstum wirksam begegnet.

Beispiel 4 (Herstellung des Flockungsmittels (A) und (B)):

Das Verfahren zur Herstellung des Schwimmbad-Flockungsmittels (A) und des Teichwasser-Schönungsmittels (B) lässt sich insbesondere durch folgende Verfahrensmaßnahmen kennzeichnen:

- 5 – Verwendung von Werkslaist, bevorzugt von Werkslaist, der aus grünem Salzton entstanden ist!
- Aufschlammung des Laistes im Verhältnis von 2,66 Teilen Wasser : 1 Teil Laist und Abtrennung der Grobanteile >2mm.
- Aufschluss des Chloritanteiles durch Zusatz von konz. Salzsäure im Verhältnis 1 Gew.teil Laistsuspension : 0,75 Gew.-Teile konz. HCl.
- 10 – Bei einer Temperatur von 50°C wird das Gemisch 48h gerührt.
- Zusatz von Ätznatron im Verhältnis 1 Gew.-Teil Gemisch : 0,6 Gew.-Teile Ätznatron
- 5 Tage Rührzeit bei 80-90°C
- Gehalt der Lösung 15-17 g/l SiO₂ und 6-7 g/l Al(OH)₃
- 15 – Nach Abkühlen der Lösung wird diese im Gewichtsverhältnis 1:1 bevorzugt mit Reinsole vermischt (Reinsole Dichte 1,2kg/l, 300g/l NaCl) oder es wird eine entsprechende Menge Alkalichlorid zugesetzt.
- Nach Sedimentation des verbliebenen Feststoffes wird das klare Konzentrat abgezogen und im Verdünnungstank mit Wasser im Gewichtsverhältnis von 5,6 Teilen
- 20 Wasser : 1 Teil Konzentrat vermischt.
- Die Lösung (A) ist nun gebrauchsfähig und wird gemäß der angegebenen Dosiervorschrift als Hilfsmittel zur Verbesserung der Flocken-/ Flockungsfiltration dem Schwimmbeckenwasser zugesetzt.
- Das Konzentrat (A) kann aber auch direkt zum Versand gebracht werden und vor
- 25 Ort - entsprechend der Anwendungsvorschrift - mit enthärtetem, Wasser verdünnt werden.

30 Nach dem Absetzen verbleibt eine Suspension, die etwa 6 - 8 % Feststoff enthält, der aus verschiedenen sehr feinkörnigen und reaktiven Tonmineralien besteht. Entsprechend den Anwendungsvorschriften wird dieses Produkt zur Schönung und Verbesserung der Wasserqualität in Badeteichen und Biotopen eingesetzt.

Das Flockungsmittel (A) wird mit einer Dosieranlage ^{von} ~~vor~~ einer für die Flockenfiltration geeigneten Filtrationstechnik zudosiert. Flockungsmittel (A) wie auch das Flockungsmit-

5 tel (B) können über die Teichoberfläche versprüht werden, um eine Sedimentation (absinken, absetzen) der koagulierten, adsorbierten und gefällten Stoffe zu erreichen. Das Flockungsmittel (A) für die Schwimmbadwasseraufbereitung wird in Verbindung mit einem aluminium- und/oder eisenhaltigen Flockungsmittel gemeinsam (Flocculations- und Flockungsmittel) zur Flockenfiltration zudosiert.

* * *

Patentansprüche

- 5 1. Alkalisches wässriges Flockungsmittel auf der Basis eines alkalischen wäßrigen Extraktes von Salzton mit einem Gehalt an gelösten Silikaten und Aluminaten sowie an Alkalichlorid, wobei auf
- 10 1 Gewichtsteil Aluminat, ausgedrückt als $\text{Al}(\text{OH})_3$ 1.) etwa 2 bis 3 Gew.-Teile Silikat, ausgedrückt als SiO_2 , sowie 2.) mindestens etwa 10 Gew.-Teile, insbesondere mindestens 20 Gew.-Teile Alkalichloride entfallen.
2. Flockungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkalichloride in Form von Natriumchlorid vorliegen.
- 15 3. Flockungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß auf 1 Gewichtsteil Aluminat mindestens etwa 30 Gew.-Teile, insbesondere etwa 40 bis 60 Gew.-Teile Alkalichlorid entfallen.
- 20 4. Flockungsmittel nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert über 9, insbesondere über 11 liegt.
5. Flockungsmittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert des Flockungsmittels zwischen etwa 12 und 14 liegt.
- 25 6. Flockungsmittel nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es zurückgeht auf Grauen Salzton, Grünen Salzton, Roten Salzton und/oder Schwarzen Salzton.
- 30 7. Flockungsmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es zurückgeht auf Grünen Salzton.
8. Flockungsmittel nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um eine klare, farb- und geruchlose und nicht-toxische Lösung handelt.

9. Festes Flockungs- und Sedimentationsmittel in Form eines sauer- und alkalisch extrahierten Salztons.

5 10. Flockungs- und Sedimentationsmittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß seine durchschnittliche Teilchengröße kleiner als 50 µm, insbesondere kleiner als 20 µm ist.

10 11. Flockungs- und Sedimentationsmittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die durchschnittliche Teilchengröße kleiner als 10 µm ist, insbesondere 30 % der Teilchen eine Teilchengröße von weniger als 3 µm haben.

15 12. Flockungs- und Sedimentationsmittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es zurückgeht auf Grauen Salzion, Grünen Salzion, Roten Salzion und/oder Schwarzen Salzion, insbesondere auf Grünen Salzion.

20 13. Verfahren zur Herstellung eines alkalischen wäßrigen Flockungsmittels nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 und/oder eines Flockungs- und/oder Sedimentationsmittels nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß ein Salzion zunächst in saurem Medium bei erhöhter Temperatur aufgeschlossen, die anfallende saure Suspension stark alkalisch eingestellt, die alkalische Suspension eine Zeit lang bei erhöhter Temperatur gehalten und das alkalische wäßrige Flockungsmittel als klare Lösung von den festen Flockungs- und Sedimenta-
25 tionsmitteln abgetrennt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Abtrennung mittels Sedimentation erfolgt.

30 15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das feste Flockungs- und/oder Sedimentationsmittel auf einen suspendierten Gehalt an festen Tonsubstanzen von etwa 6 bis 8 Gew.-% eingestellt wird.

35 16. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsmaterial Grauer Salzion, Grüner Salzion,

Roter Salzton und/oder Schwarzer Salzton, insbesondere Grüner Salzton herangezogen werden.

17. Verwendung des alkalischen wäßrigen Flockungsmittels nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Aufbereitung von Wasser

1) in Schwimmbadanlagen allein oder in Verbindung mit einem aluminium- und/oder eisenhaltigen Flockungsmittel gemeinsam zur Flockenfiltration zudosiert,

2) bei der Trinkwasser-, Industrie-, Grauwasser- und Abwasserbehandlung als spezielles Flockungs- und Fällungsmittel,

3) bei der Feststoffabtrennung in Kläranlagen als Absorptions- und Sedimentations- und Filtrationshilfsmittel und

4) zur Schadstoffreduzierung und zum Verschönern von Wasser in Schwimmteichen, Teichen und Biotopen, wobei die Anwendung des Flockungsmittels insbesondere über Dosieranlagen erfolgt.

18. Verwendung des Flockungs- und Sedimentationsmittels nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 12 bei der Behandlung von Teichwasser, insbesondere von natürlichen und künstlich angelegten Teichen, Biotopen und Gewässern mit starker Eutrophierung bzw. verstärktem Algenwachstum und hoher Trübung, wobei das Mittel insbesondere auf die jeweilige Wasseroberfläche aufgebracht wird.

* * *